

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-013128

(43)Date of publication of application : 16.01.1996

---

(51)Int.Cl.

C23C 10/28

---

(21)Application number : 06-164647

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 23.06.1994

(72)Inventor : KAKOU YOSHIHISA  
NAKANO TADASHI  
TADANO MASAYOSHI  
UCHIDA YUKIO

---

## (54) EXTERNAL ORNAMENTAL MATERIAL IN WHICH PATINA IS FORMED IN EARLY STAGE AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

PURPOSE: To produce an external ornamental material in which patina is stably formed in an early stage and furthermore excellent in corrosion resistance by forming a film of a Cu-Ni-base alloy in which Ni concn. is gradually increased on the surface of a copper base metal.

CONSTITUTION: On at least either surface of a base metal copper sheet, a film of a Cu-Ni-base alloy in which Ni concn. is increased toward the outermost surface from the base metal side is formed. For example, on the surface of the copper steel, a primary film with 0.5 to 10 $\mu$ m thickness having 10 to 50 mass% Ni content is formed, and on this surface, a secondary film with 0.5 to 10 $\mu$ m thickness constituted of a Cu-base alloy having 50 to 70 mass% Ni content is formed. After the formation of the primary film, it may be subjected to heating treatment to 400 to 900° C in an inert or reducing atmosphere.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.04.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3386581

[Date of registration] 10.01.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 2 3 C 10/28

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-164647

(22) 出願日 平成6年(1994)6月23日

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72) 発明者 家口 佳久

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
会社鉄鋼研究所内

(72) 発明者 中野 忠

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
会社鉄鋼研究所内

(72) 発明者 多々納 政義

大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
会社鉄鋼研究所内

(74) 代理人 弁理士 和田 憲治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 早期緑青発生性外装材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 近年の大気酸性化の状況でも安定して且つ早期に緑青が発生する銅系の外装材料を得る。

【構成】 銅母材の表面に、母材側から最外表面に向けてNi濃度が高くなっているCu-Ni基合金の皮膜を有する早期緑青発生性外装材料である。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 銅母材の表面に、母材側から最外表面に向けてNi濃度が高くなっているCu-Ni合金の皮膜を有する早期緑青発生性外装材料。

【請求項2】 母材銅板の少なくとも一方の表面に、Ni含有率10～50mass%のCu合金からなる厚み0.5～10μmの第1皮膜が形成され、この第1皮膜のうえにNi含有率50～70mass%のCu-Ni合金からなる厚み0.5～10μmの第2皮膜が形成されている早期緑青発生性外装材料。

【請求項3】 銅母材の表面に、厚み0.5～10μmのNiめっきを施したあと、不活性雰囲気または還元性雰囲気下で400～900℃に加熱処理することからなる早期緑青発生性外装材料の製造方法。

【請求項4】 Niめっき層は、Ni電気めっき法により銅板の少なくとも一方の表面に施される請求項3に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、早期緑青発生性の銅系外装材料およびその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 銅系材料は加工性、電気伝導性、伝熱性などに優れているために、これらの特性を有利に発現できる分野で多く使用されているが、銅が或る環境下で腐食した場合に生成する銅特有の緑色の錆すなわち“緑青”で表面が均一に覆われると美麗で重厚な外観を呈するので、例えば神社、仏閣などの屋根材等の外装材料として特有の用途を有している。

【0003】 自然環境下で銅板の表面が緑青で均一に覆われるには20～50年近い年月が必要である言われている。しかし、近年では大気環境の酸性化によって緑青皮膜が生成されずに、亜酸化銅や硫化銅によって黒褐色を呈した錆が発生する事例が多くなっている。

【0004】 一方、銅製の屋根表面が緑青で自然に覆われるには時間がかかるので、屋根に葺いた時から緑青色を呈するように、銅板に予め人工緑青処理を施した人工緑青銅板が各種開発されている。この人工緑青処理銅板の製法としては、塗装法、電解法、化成処理法等が知られている。

【0005】 特開昭49-1639号公報に代表される塗装法では、緑青を顔料として分散させた塗料を用いて銅板上に塗膜を形成するものであり、この塗膜によって緑青の風合いと耐久性を持たせている。

【0006】 特開昭53-122641号公報に代表される電解法および特公昭53-122638号公報に代表される化成処理法では、自然の緑青に近い緑青が生成し、経時変化で自然の緑青に変わっていくという特徴がある。

【0007】 また、銅板上に早期に緑青を発生させる方法としては、特開平02-205688号公報に提案された方法

がある。これは、CuにAg、AuなどのCuより貴な金属を0.1μm程度めっきし、Cuとめっき金属の間に局部電池を形成させることによってCuの腐食を促進させ、これによって緑青の発生を促進させるものである。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 前記のように人工緑青銅板にはそれぞれ特徴があるが、またそれなりに次のような問題を有している。例えば塗装法では塗膜が劣化したり、剥落した場合にはその部分に自然の緑青が発生するまでに時間が掛かり、その間は緑青の風合いが失われるという問題がある。

【0009】 また 電解法や化成処理法では、大気環境が酸性化している近年では、人工緑青が亜酸化銅や硫化銅に変化してしまうというおそれがある。さらにCuとAgやAu等の貴なめっき金属の間に局部電池を形成させて緑青を促進させる方法の場合も、大気環境の酸性化によって緑青が安定して発生しなくなる。

【0010】 なお、銅より耐食性に優れかつ緑青も発生する銅合金として、銅中にNiを10～30mass%程度含有させたCu-Ni合金があるが、この合金は銅に比べると価格が非常に高いために屋根材には用いられていない。

【0011】 本発明はこのような緑青を意図した従来技術の問題を解決することを課題としたものであり、早期に且つ安定して緑青が発生し耐食性にも優れた安価な外装材料の開発を目的としたものである。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、銅母材の表面に、母材側から最外表面に向けてNi濃度が高くなっているCu-Ni合金の皮膜を有した早期緑青発生性の外装材料を提供する。より具体的には 母材銅板の少なくとも一方の表面上に、Ni含有率10～50mass%のCu合金からなる厚みが0.5～10μmの第1皮膜が形成され、この第1皮膜のうえにNi含有率50～70mass%のCu-Ni合金からなる厚みが0.5～10μmの第2皮膜が形成されている早期緑青発生性の金属外装材料を提供する。

【0013】 この材料は、銅母材の表面に、厚み0.5～10μmのNiめっきを施したあと、不活性雰囲気または還元性雰囲気下で400～900℃に加熱処理することによって製造することができる。この場合、Niめっき層はNi電気めっき法によって形成させるのが便宜である。

## 【0014】

【作用】 本発明の材料は早期に緑青が発生する。これは、Cu合金層中のNiとCuが局部電池を形成し、アノードとなるCuの腐食が促進されて緑青の生成速度が大きくなるためであると考えられる。そして、酸性環境下でも安定した緑青となる。これは、発生した緑青皮

3

膜中にはNiも含有するので緑青自身の耐食性が向上し、このため、近年の大気環境の酸性条件下でも安定した緑青が形成されるものと考えられる。

【0015】加えて、本発明材料は母材が銅であるから、Cu基合金層の腐食が母材にまで達したときには、該層中にまだ残っているCu-Ni合金と母材Cuの間で局部電池を形成し、Cu板だけの場合には通常は緑青が生成しない環境下でも、緑青が早期に発生する。

【0016】とくに、母材銅表面のCu-Ni合金層は、表層ほどNi量が多くなっているため耐食性が良好であり、酸性環境下でも緑青が安定する。

【0017】母材の銅はその形状は特に限定されないが、板状のものが普通に使用でき、例えば、JIS C1020Pの無酸素銅板、JIS C1100のタフピッチ銅板、JIS C1220等のリン脱酸素銅板、JIS C2100の丹銅など通常建築用に用いられる銅板を用いれば良い。またCu-Ni合金層は銅板の一方の面だけに施せばよいが、両面に施してもよい。

【0018】最も代表的な本発明材料は、母材銅板の一方の表面に、Ni含有率10～50mass%のCu基合金からなる厚み0.5～10μmの第1皮膜(下層)が形成され、この第1皮膜のうえにNi含有率50～70mass%のCu-Ni合金からなる厚み0.5～10μmの第2皮膜(上層)が形成されたものである。

【0019】上層のNi-Cu合金層中のNi含有率が50%未満であっても早期に緑青は発生するが、酸性環境下では安定した緑青が形成されないため50%以上のNi含有率とするのがよい。しかしNi量が70%を越えると合金層全体の耐食性が飛躍的に向上することと、緑青を形成するCuの絶対量が少なくなるために緑青の発生が遅くなってしまふので、上層のNi含有率は50～70%とする。

【0020】また上層の膜厚については、0.5μm未満では緑青が発生しても膜厚が薄いため安定した緑青が形成されず、他方10μmよりも厚くなっても緑青消失時間および母材穴あき時間に効果は見られず、またコストアップとなることから0.5～10μmとするのがよい。

【0021】他方、下層は母材の穴あき発生を防止する作用を果たす。すなわち、Niが或る程度含まれる下層がないと、上層のCu-Ni合金層が母材にまで達する腐食層が形成された場合に上層の合金層と母材銅との間でガルバニック腐食がおきて母材が著しく腐食されて母材に穴あきが発生してしまふが、下層がこれを防止する作用を果たす。この下層のNi含有率は上層ほどは必要なく50%以下で良い。しかし10%未満では耐食性が充分ではなく、その存在価値が特になくなる。このため、下層はNi含有率が10～50%のCu基合金であればよい。

【0022】下層の膜厚は、耐食性をもたせるために

4

0.5μm以上あればよい。他方1010μmより厚くても効果はなくコストアップとなるだけであるから0.5～10μmであればよい。

【0023】このようなNi含有率が異なる第1皮膜と第2皮膜を銅母材の表面に形成するには、銅母材にNi皮膜を施したあと、加熱処理によって拡散合金化を行えばよい。Ni皮膜の形成には蒸着めっき等も適用できるが、Ni電気めっきが最も簡便である。Ni電気めっきは、ワット浴、スルファミン酸塩浴、全硫酸塩浴等を用いた方法が適用できる。

【0024】Niめっきを施す場合、Niめっき膜厚が0.5μmより薄いと加熱拡散合金化によって生成する合金層も薄くなり、ひいては安定した緑青皮膜を形成しないようになる。しかしNiめっき膜厚が10μmより厚くなると、加熱拡散処理を施しても十分にNiが拡散せず表層に純Ni層が残る、この純Ni部分は緑青で覆わなくなることがある。

【0025】このように銅母材にNiめっきを施したあと、不活性雰囲気または還元性雰囲気下で400～900℃に所定の時間加熱処理することにより本発明材料を得ることができる。加熱温度が400℃未満ではNiおよびCuの拡散が遅く、例えば100時間以上の加熱処理を施してもNiのCu中への拡散が不十分で、表層に純Ni層が残ってしまう。他方、900℃を越える高温で加熱すると短時間にNiがCu母材中に均質に拡散してしまい、緑青発生性および耐食性に寄与する合金層が形成できなくなる。

【0026】なお、加熱処理条件は用いる処理装置に応じて適切に選定すればよく、例えばバッチ式焼鈍炉を用いる場合には400～600℃の範囲で1～100時間の加熱処理を施し、連続焼鈍炉もしくはめっきライン中に高周波誘導加熱炉等を設けインライン処理する場合には600～900℃の範囲で5秒～2分の連続加熱処理をすれば良い。

【0027】かようなNiめっき後に銅母材との合金化処理を施す方法に代えて、銅板上に直接的に所定濃度のNi-Cu合金めっきを施すことも考えられるが、各種のめっき浴で得られる電気Ni-Cu合金めっき皮膜は一般に硬く、かつ伸びが小さいので、比較的緩やかな加工でもめっき層に割れが発生するという問題がある。そして、この傾向はめっき層中のNi含有率が高くなるとより顕著となる。このため本発明材料の製造法としてはあまり好ましいものではない。

【0028】本発明の板状材料は後記の実施例にも示すように成形時における合金層の耐加工割れ性に優れている。このため、板状材料から外装材としての必要な形状に加工することができる。しかし、場合によっては、形状が複雑なものや単品の装飾材料などでは必要な形状の銅の形成加工品を製作したあと、その表面にNiめっきと合金化処理を施すことによって本発明材料とするこ

ともできる。

【0029】

【実施例】

【実施例1】板厚0.4mmの純銅板を常法に従ってアルカリ脱脂および酸洗したうえ、下記組成のワット浴を用いてNi電気めっきを施した。

「ワット浴」

硫酸ニッケル  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 150g/L

塩化ニッケル  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 45g/L

ほう酸  $\text{H}_3\text{BO}_4$  : 30g/L

【0030】このNi電気めっきの処理条件（電解量、電流密度、電解時間）を変えることにより、表1に示す各種膜厚のNiめっき層を有するNiめっき銅板を得た。各Niめっき銅板を $\text{N}_2$ 雰囲気中で600℃×1時間の加熱処理を施した。

【0031】得られた各加熱処理材から試験片を採取して、めっき層の密着性、めっき層の合金化判定、合金層中のNi含有率、めっき層の耐加工割れ性等を調べ、その結果を表1に併記した。また代表的なサンプルについては緑青発生性を調べ、その結果も表1に併記した。

【0032】なお、めっき密着性は、試験片を180°密着曲げてその折り曲げ部にセロハンテープを貼付けて剥離するテーピング試験により、その剥離状態次の基準で評価した。

○：めっき剥離無し

△：若干めっき剥離あり

×：全面剥離あり

6

【0033】めっきの合金化の判定は、 $\theta-2\theta$ 法によりX線回析測定を行い、得られたピークのd値により次の基準により判定した。

○：Cu-Ni合金ピークのみ

△：Cu-Ni合金、純Cu、純Niピークが混在

×：Cu-Ni合金ピークなし、純Cuと純Niピークが混在

【0034】合金層中のNi含有率は、走査電子顕微鏡（SEM）に付帯のエネルギー分散型分析装置（EDX）を用いて断面から板厚方向5点の定量分析を行い、これらを平均した値を合金層中のNi含有率とした。そのさい、Ni含有率に応じて合金層を上層と下層に分け、これらの膜厚とともに表示した。

【0035】めっき層の耐加工割れ性は、試験片を0～10mmRの各種曲率半径で90°V曲げた後、断面検鏡でめっき層の割れの発生有無を調査し、割れの発生しない最小Rにて評価した。

【0036】緑青発生性は、JIS S2371に従って塩水噴霧試験を行い、100時間試験後の緑青発生面積の割合（％）と、酸性環境下を想定して、5%NaClに $\text{H}_2\text{SO}_4$ :3g/Lと $\text{HNO}_3$ :1g/L添加してpH 3.5に調整した水溶液を用いて4時間噴霧→2時間乾燥→2時間湿潤のサイクル腐食試験を15サイクル行った後の緑青発生面積の割合（％）とで評価した。

【0037】

【表1】

No	Niめっき 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	加熱処理条件		上 層		下 層		めっき 密着性	合金化 判定	めっき 割れ生 (mm)	緑青発生面数率%	
		温度 $^{\circ}\text{C}$	時間	膜厚 $\mu\text{m}$	Ni含有 率(%)	膜厚 $\mu\text{m}$	Ni含有 率(%)				塩水噴霧 試験	サイクル 腐食試験
A-1	0.5	600	1 時間	0.5	69.4	0.4	32.3	○	○	0	100	100
A-2	1	600	1 時間	0.9	57.1	1.3	41.2	○	○	0	—	—
A-3	3	600	1 時間	3.1	64.2	3.9	29.5	○	○	0	100	100
A-4	5	600	1 時間	4.7	55.4	6.4	33.8	○	○	0	100	100
A-5	7	600	1 時間	7.6	53.7	9.5	29.5	○	○	0	—	—
A-6	10	600	1 時間	9.8	60.2	11.7	43.6	○	○	0	100	100
A-7	0.1	600	1 時間	0.1	52.3	0.1	25.5	○	○	0	25	5
A-8	0.3	600	1 時間	0.2	56.2	0.4	32.3	○	○	0	—	—
A-9	15	600	1 時間	13.1	55.7	18.4	34.2	○	○	1	—	—
A-10	20	600	1 時間	22.7	53.6	26.2	29.3	○	○	2	—	—

—印：試験未実施を表す

【0038】表1の結果から、Niめっきの膜厚が0.5～10 $\mu\text{m}$ のNo.1～6のものは600 $^{\circ}\text{C}$ ×1時間の加熱処理によっていずれも耐加工割れ性に優れた密着性のよい合金層が形成し、緑青発生性も塩水噴霧および酸性腐食下のいずれの環境でも良好であることがわかる。

【0039】これに対して、Niめっきの膜厚が薄いNo.7のものは同じ加熱処理によって耐加工割れ性に優れた合金層は形成するが、緑青発生性が極端に低い(No.8のものも同様であると見てよい)。これは、合金層の膜厚が薄くNi量の絶対量が不足するからであると考えられる。また、Niめっきの膜厚が10 $\mu\text{m}$ を越えるNo.9と10のものは、同じ加熱処理によって耐加工割れ性の

劣る合金層が形成している。

【0040】〔実施例2〕板厚0.3mmのリン脱酸銅の板を用いた以外は、実施例1と同様にしてNi電気めっきを施し、厚み3 $\mu\text{m}$ のNiめっきを施した。このNiめっき銅板を90%N<sub>2</sub>-10%H<sub>2</sub>ガス雰囲気中で、加熱温度と加熱時間を表2に示したように種々変化させて加熱処理を施した。得られた各材料から試験片を採取し、実施例1と同様の試験に供し、その結果を表2に表示した。

【0041】

【表2】

No	Niめっき 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	加熱処理条件		上 層		下 層		めっき 密着性	合金化 判定	めっき加工 割れ生 (mm)	緑青発生面積率%	
		温度 ℃	時間	膜厚 $\mu\text{m}$	Ni含有 率(%)	膜厚 $\mu\text{m}$	Ni含有 率(%)				塩水噴霧 試験	サイクル 腐食試験
B-1	3	400	40時間	2.8	63.2	3.4	33.1	○	○	0	100	100
B-2	3	400	80時間	3.5	58.9	4.7	24.7	○	○	0	—	—
B-3	3	600	1時間	2.6	66.2	3.6	45.3	○	○	0	—	—
B-4	3	600	5時間	4.9	53.5	6.1	31.9	○	○	0	—	—
B-5	3	800	1分間	3.1	68.2	3.4	43.2	○	○	0	100	100
B-6	3	800	5分間	3.9	55.2	4.4	37.5	○	○	0	—	—
B-7	3	900	10秒間	2.4	67.9	3.2	44.2	○	○	0	—	—
B-8	3	900	20秒間	4.7	51.4	6.3	25.7	○	○	0	100	100
B-9	3	300	100時間	2.7	88.2	4.1	9.3	○	△	3	50	10
B-10	3	300	200時間	3.8	79.3	5.4	19.4	○	△	2	—	—
B-11	3	600	50時間	5.8	34.7	7.8	10.8	○	○	0	—	—
B-12	3	800	1時間	4.6	42.1	6.2	12.3	○	○	0	—	—
B-13	3	1000	5秒間	5.3	39.2	7.6	14.4	○	○	0	—	—
B-14	3	1000	10秒間	7.2	41.8	8.9	15.2	○	○	0	—	—
B-15	3	加熱処理なし		Niめっき層まま				—		3		

—印：試験未実施を意味す

【0042】表2の結果から、加熱処理温度を400～900℃の範囲に設定して適切な時間加熱処理すると上層と下層に適切なNi含有率の配分ができ、この結果、めっき密着性に優れ且つ耐加工割れ性に優れた合金層となり、緑青発生性も塩水噴霧および酸性腐食下のいずれの環境でも良好となることわかる。

\* 【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、早期緑青発生性という性質を具備し且つ酸性環境下でも安定した緑青を生成する安価な銅基外装材料が提供できる。そして、本発明材料は製造が簡単で、曲げ加工に供することも可能である。

フロントページの続き

(72)発明者 内田 幸夫  
大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式  
会社鉄鋼研究所内

BEST AVAILABLE COPY